

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意 電子データが原本となります)

|        |  |   |
|--------|--|---|
| 0      | 受理官庁記入欄                                    |   |
| 0-1    | 国際出願番号                                     |   |
| 0-2    | 国際出願日                                      |   |
| 0-3    | (受付印)                                      |   |
| 0-4    | 様式 PCT/RO/101<br>この特許協力条約に基づく国際出願願書は、      |   |
| 0-4-1  | 右記によって作成された。                               | JPO-PAS<br>0324                                   |
| 0-5    | 申立て<br>出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。 |   |
| 0-6    | 出願人によって指定された受理官庁                           | 日本国特許庁 (RO/JP)                                    |
| 0-7    | 出願人又は代理人の書類記号                              | P218SH-GLO  |
| I      | 発明の名称                                      | アクリル系重合体エマルジョン及びそれからなる手袋                          |
| II     | 出願人  |   |
| II-1   | この欄に記載した者は                                 | 出願人である (applicant only)                           |
| II-2   | 右の指定国についての出願人である。                          | 米国を除く全ての指定国 (all designated States except US)     |
| II-4ja | 名称   | ショーワ株式会社  |
| II-4en | Name:                                      | Showa Co.   |
| II-5ja | あて名  | 6700802<br>日本国<br>兵庫県姫路市砥堀 5 6 5 番地               |
| II-5en | Address:                                   | 565, Tohori, Himeji-shi Hyogo<br>6700802<br>Japan |
| II-6   | 国籍(国名)                                     | 日本国 JP  |
| II-7   | 住所(国名)                                     | 日本国 JP  |
| II-8   | 電話番号                                       | 0792-64-5533                                      |
| II-9   | ファクシミリ番号                                   | 0792-64-5633                                      |
| II-11  | 出願人登録番号                                    | 591161900   |

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し (注意 電子データが原本となります)

|           |   |   |
|-----------|---|---|
| III-1     | その他の出願人又は発明者  | 出願人及び発明者である (applicant and inventor)<br>米国のみ (US only)<br>小澤 豊<br>OZAWA Yutaka<br>6700802<br>日本国<br>兵庫県姫路市砥堀 5 6 5 番地 ショーワ株式会社内<br>c/o Showa Co., 565, Tohori, Himeji-shi Hyogo<br>6700802<br>Japan<br>日本国 JP<br>日本国 JP       |
| III-1-1   | この欄に記載した者は  |   |
| III-1-2   | 右の指定国についての出願人である。                                     |   |
| III-1-4ja | 氏名(姓名)  |   |
| III-1-4en | Name (LAST, First):                                   |   |
| III-1-5ja | あて名   |   |
| III-1-5en | Address:  |   |
| III-1-6   | 国籍(国名)  | 日本国 JP  |
| III-1-7   | 住所(国名)  | 日本国 JP  |
| III-2     | その他の出願人又は発明者  | 出願人及び発明者である (applicant and inventor)<br>米国のみ (US only)<br>高橋 伸明<br>TAKAHASHI Nobuaki<br>6700802<br>日本国<br>兵庫県姫路市砥堀 5 6 5 番地 ショーワ株式会社内<br>c/o Showa Co., 565, Tohori, Himeji-shi Hyogo<br>6700802<br>Japan<br>日本国 JP<br>日本国 JP |
| III-2-1   | この欄に記載した者は  |   |
| III-2-2   | 右の指定国についての出願人である。                                     |   |
| III-2-4ja | 氏名(姓名)  |   |
| III-2-4en | Name (LAST, First):                                   |   |
| III-2-5ja | あて名   |   |
| III-2-5en | Address:  |   |
| III-2-6   | 国籍(国名)  | 日本国 JP  |
| III-2-7   | 住所(国名)  | 日本国 JP  |
| IV-1      | 代理人又は共通の代表者、通知のあて名<br>下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。 | 代理人 (agent)<br>伊丹 健次<br>ITAMI Kenji<br>5300047<br>日本国<br>大阪府大阪市北区西天満 3 丁目 2 番 4 号 大三ビル<br>Daisan Bldg., 2-4, Nishitenma 3-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka<br>5300047<br>Japan<br>06-6365-9078<br>06-6365-8577<br>100076820   |
| IV-1-1ja  | 氏名(姓名)  |   |
| IV-1-1en  | Name (LAST, First):                                   |   |
| IV-1-2ja  | あて名   |   |
| IV-1-2en  | Address:  |   |
| IV-1-3    | 電話番号  |   |
| IV-1-4    | ファクシミリ番号  |   |
| IV-1-6    | 代理人登録番号   |   |

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意 電子データが原本となります)

|        |   |                              |            |
|--------|---|------------------------------|------------|
| V      | 国の指定  |                              |            |
| V-1    | この願書を用いてされた国際出願は、規則4.9(a)に基づき、国際出願の時点で拘束される全てのPCT締約国を指定し、取得しうるあらゆる種類の保護を求め、及び該当する場合には広域と国内特許の両方を求める国際出願となる。 |                              |            |
| VI-1   | 先の国内出願に基づく優先権主張   |                              |            |
| VI-1-1 | 出願日   | 2004年 09月 06日 (06. 09. 2004) |            |
| VI-1-2 | 出願番号  | 2004-257801                  |            |
| VI-1-3 | 国名  | 日本国 JP                       |            |
| VII-1  | 特定された国際調査機関(ISA)  | 日本国特許庁 (ISA/JP)              |            |
| VIII   | 申立て   | 申立て数                         |            |
| VIII-1 | 発明者の特定に関する申立て   | —                            |            |
| VIII-2 | 出願し及び特許を与えられる国際出願日における出願人の資格に関する申立て   | —                            |            |
| VIII-3 | 先の出願の優先権を主張する国際出願日における出願人の資格に関する申立て   | —                            |            |
| VIII-4 | 発明者である旨の申立て(米国を指定国とする場合)  | —                            |            |
| VIII-5 | 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て  | —                            |            |
| IX     | 照合欄   | 用紙の枚数                        | 添付された電子データ |
| IX-1   | 願書(申立てを含む)  | 4                            | ✓          |
| IX-2   | 明細書   | 22                           | ✓          |
| IX-3   | 請求の範囲   | 2                            | ✓          |
| IX-4   | 要約  | 1                            | ✓          |
| IX-5   | 図面  | 0                            | —          |
| IX-7   | 合計  | 29                           |            |
|        | 添付書類  | 添付                           | 添付された電子データ |
| IX-8   | 手数料計算用紙   | —                            | ✓          |
| IX-17  | PCT-SAFE 電子出願   | —                            | —          |
| IX-19  | 要約書とともに提示する図の番号   |                              |            |
| IX-20  | 国際出願の使用言語名  | 日本語                          |            |
| X-1    | 出願人、代理人又は代表者の記名押印   | /100076820/                  |            |
| X-1-1  | 氏名(姓名)  | 伊丹 健次                        |            |
| X-1-2  | 署名者の氏名  |                              |            |
| X-1-3  | 権限  |                              |            |

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意 電子データが原本となります)

## 受理官庁記入欄

|        |  |        |
|--------|--|--------|
| 10-1   | 国際出願として提出された書類<br>の実際の受理の日   |        |
| 10-2   | 図面   |        |
| 10-2-1 | 受理された  |        |
| 10-2-2 | 不足図面がある  |        |
| 10-3   | 国際出願として提出された書類<br>を補完する書類又は図面であつ<br>てその後期間内に提出されたも<br>のの実際の受理の日(訂正日) |        |
| 10-4   | 特許協力条約第11条(2)に基づ<br>く必要な補完の期間内の受理の日                                  |        |
| 10-5   | 出願人により特定された国際調査機関  | ISA/JP |
| 10-6   | 調査手数料未払いにつき、国際<br>調査機関に調査用写しを送付していない                                 |        |

## 国際事務局記入欄

|      |           |  |
|------|-----------|--|
| 11-1 | 記録原本の受理の日 |  |
|------|-----------|--|

## 明 細 書

### アクリル系重合体エマルジョン及びそれからなる手袋

#### 技術分野

- [0001] 本発明はアクリル系重合体エマルジョン及びそれからなる手袋に関し、特に、水性の成型材、被覆材、接着剤あるいは紙や繊維の加工処理剤などとして用いられるアクリル系重合体エマルジョン、及び、これを用いて得られる、引張強度、伸び、耐アルコール性、耐洗剤性、耐油性、引張り後の戻り特性、装着感等の実用特性に優れた家庭用、作業用、検査用、医療用等の手袋に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来、水性の成型材、被覆材、接着剤、紙や繊維のための加工処理剤として、天然ゴムや、NBR系、SBR系、クロロブレン系、シリコーン系等の合成ゴムや、フッ素系、アクリル系等の樹脂系の材料などが多く用いられている。しかしながら、これらの材料は、例えば家庭用、作業用、検査用、医療用等の手袋のための成型材料としては、引張り強度、伸び、耐アルコール性、引張り後の戻り特性、装着感等、成型製品としての手袋の実用特性の点で、満足できるものではなかった。
- [0003] たとえば、特許文献1にはアクリル系樹脂エマルジョンに亜鉛華や公知の樹脂架橋剤を添加して成型した手袋が記載され、特許文献2にはアクリル系樹脂エマルジョンにシランカップリング剤を添加して成型した手袋が記載され、特許文献3には平均粒子径10～100  $\mu\text{m}$ のセラミック粒子あるいは有機充填剤粒子を含有するゴム層をアクリル系樹脂から得られた手袋の外表面に設けた手袋が記載され、特許文献4にはアクリル系樹脂エマルジョンにポリアクリル酸アンモニウムやポリカルボン酸系化合物のようなチキソトロピー性付与剤あるいは増粘剤を配合して得られた手袋が開示されている。
- [0004] しかし、これら特許文献1～4で用いられているアクリル樹脂は、n-ブチルアクリレートあるいはエチルアクリレートの重合体あるいはこれらに外部架橋剤を用いて架橋したものであって、十分な強度、耐アルコール性や後述する戻り特性を備えていない。これは、一般的なエマルジョンでは、強度・モジュラス・伸び・耐アルコール性などの

絶対値や、伸びた後の戻り具合などのバランスに劣るためである。しかも、得られた成型品を乾燥架橋した場合は樹脂的すなわちペーパーライク性になり、ゴムライク性に欠けるために、手袋として感触的にも実用的でなかった。すなわち、物性・性能的に不十分であり、また手袋として感触的にも不十分であるために、実使用されていないのが現状である。

[0005] また、特許文献5には、酸価と水酸基価とを規定した懸濁重合体粒子の存在下にビニル単量体を乳化重合して得られた水性樹脂組成物が示され、この組成物は耐アルコールショック性、皮膜の耐水性などに優れたものであることが示されている。その懸濁重合体として、メチルメタクリレート(MMA)45～75重量部、スチレン(ST)0～20重量部、n-ブチルアクリレート(n-BA)0～20重量部、2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)0～20重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2-HEMA)0～25重量部、メタクリル酸(MAA)6～35重量部の重合体が記載されている([表1][表2])。また、乳化重合体として、MMA10～35重量部、ST10～20重量部、n-BA0～40重量部、2-EHA0～40重量部、2-HEMA5重量部、グリシジルメタクリレート(GMA)10～25重量部の重合体が示されている([表3])。

[0006] しかしながら、このような複雑な重合方法を用いても、得られる手袋は、強度、引張り後の戻り特性の点で満足できるものではなかった。

特許文献1: 日本国特開2000-355808号公報

特許文献2: 日本国特開2001-89913号公報

特許文献3: 日本国特開2001-295113号公報

特許文献4: 日本国特開2002-194609号公報

特許文献5: 日本国特開平10-265636号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、かかる現状に鑑み、新しい水分散系重合体を得るとともに、この水分散系重合体を用いることによって、手袋などの成型品における、引張り強度、伸び、耐アルコール性、耐洗剤性、耐油性、引張り後の戻り特性、装着感等の実用特性を改善しようとするものである。

### 課題を解決するための手段

- [0008] すなわち本発明は、アクリルにおける上記のような欠点を改善し、簡単な配合で外部架橋剤を使用することなく熱乾燥及び熱架橋するのみで、実用特性に優れた手袋を得ようとするものであり、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート単量体の架橋性単量体として長鎖系架橋性単量体とを導入することによって、上記実用特性に優れるとともに、ペーパーライクな触感でなく、ゴムライクな柔軟で戻り特性のあるエマルジョン状のアクリル系の成型材料およびそれから得られる手袋を提供するものである。
- [0009] 上記目的を達成するための本発明は、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート50～90重量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$ が80℃以上のビニル系単量体9～49重量%と、カルボキシル基をもったビニル系単量体0.2～10重量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.1～5重量%とからなる単量体混合物の合計100重量%を重合してなる重合体を含有するアクリル系重合体エマルジョンを内容とする。
- [0010] 本発明によれば、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート60～80重量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$ が80℃以上のビニル系単量体19～39重量%と、カルボキシル基をもったビニル系単量体0.5～5重量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.3～3重量%とからなる単量体混合物の合計100重量%を重合してなる重合体を含有するアクリル系重合体エマルジョンが好適である。
- [0011] 本発明によれば、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート70～75重量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$ が80℃以上のビニル系単量体23～28重量%と、カルボキシル基をもったビニル系単量体1～3重量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.5～2.5重量%とからなる単量体混合物の合計100重量%を重合してなる重合体を含有するアクリル系重合体エマルジョンが更に好適である。
- [0012] 本発明によれば、特に耐アルコール性が要求される用途向けには、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートが、炭素数8以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートである請求項1～3のいずれか1項に記載のアクリル系重合体エマルジョンが好適である。

- [0013] 本発明によれば、炭素数8以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートが、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種である請求項4記載のアクリル系重合体エマルジョンが好適である。
- [0014] 本発明によれば、単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$ が80℃以上のビニル系単量体が、アクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種である請求項1から5までのいずれか1項に記載のアクリル系重合体エマルジョンが好適である。
- [0015] 本発明によれば、カルボキシ基をもったビニル系単量体がアクリル酸である請求項1から6までのいずれか1項に記載のアクリル系重合体エマルジョンが好適である。
- [0016] 本発明によれば、分子量280以上の架橋性単量体がポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールジグリシジルエーテルである請求項1から7までのいずれか1項に記載のアクリル系重合体エマルジョンが好適である。
- [0017] 本発明によれば、分子量280以上の架橋性単量体がポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールジグリシジルエーテルと、プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート、炭素数10以上のアルコキシ基をもった3-アルコキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートから選ばれる少なくとも1種とからなる請求項1から8までのいずれか1項に記載のアクリル系重合体エマルジョンが好適である。
- [0018] また本発明は、上記のアクリル系重合体エマルジョンを用いて手型の浸漬法によって成型して得られた手袋を内容とする。

#### 発明の効果

- [0019] 現在市場で、手袋の素材として、通常、塩ビ(PVC)、天然ゴム(NR)、合成ゴム系(NBRなど)、ポリウレタン系(PU)などが使用されているが、本発明は、これに加えて、新たに、樹脂系(可塑剤入り)でないエマルジョン系のアクリル系材料及びそれにより成型した手袋を提供するものである。エマルジョン系であることで、塩凝固浸漬によって簡単に手袋を作成可能であり、しかも、用途によっては変色の原因となるために嫌われるNRやNBRなどのように加硫剤(S、ZnOなど)や加硫促進剤を必要とせず、従って、加硫促進剤による第IV類アレルギー(肌かぶれ)の心配もない。また、溶剤



や可塑剤を含まないため環境にやさしく、溶剤回収の手数やブリード(可塑剤移行)の心配もない。また、手袋の製造に際しては、単に乾燥・熱架橋するだけでよく、簡単に薄手や極薄手の手袋を作ることが可能である。

- [0020] 上記したように従来の技術においては、アクリル系樹脂エマルジョンは親水性なので安定であるが、塩凝固法での成膜性が悪く、また耐アルコール性が低いために食品加工やアルコール消毒を実施する用途ではまったく使用できなかった。

これに対し、本発明によれば、アルキルアクリレート系単量体に比較的分子量の大きい架橋性単量体を導入することで、耐洗剤性、耐油性の向上を図ることができ、更に、長鎖のアルキルアクリレート系単量体を用い疎水性を付加することにより耐アルコール性の格段の向上を図ることができる。また、上記架橋性単量体を導入することにより柔軟性、可撓性が付与され、実用特性のバランスが向上するとともに、ペーパーライクな樹脂感触でなくゴムライクな柔軟性と引張り後の戻り特性とを有するようになり、実使用可能なアクリル系手袋及びそれを成型するためのアクリル系エマルジョン原料及びそれを用いて成型してなる手袋を提供可能となる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0021] 本発明のアクリル系重合体エマルジョンは、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート50～90重量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$ が80℃以上のビニル系単量体9～49重量%と、カルボキシ基をもったビニル系単量体0.2～10重量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.1～5重量%とからなる単量体混合物の合計100重量%を重合してなるアクリル系重合体を含有してなることを特徴とする。
- [0022] 本発明のアクリル系重合体エマルジョンは、好ましくは、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート60～80重量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$ が80℃以上のビニル系単量体19～39重量%と、カルボキシ基をもったビニル系単量体0.5～5重量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.3～3重量%とからなる単量体混合物の合計100重量%を重合してなるアクリル系重合体を含有してなる。
- [0023] 本発明のアクリル系重合体エマルジョンは、より好ましくは、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート70～75重量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$

gが80℃以上のビニル系単量体23～28重量%と、カルボキシ基をもったビニル系単量体1～3重量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.5～2.5重量%とからなる単量体混合物の合計100重量%を重合してなるアクリル系重合体を含有してなる。

[0024] なお、本発明において、 $T_g$ の値は、ウィリー社刊「ポリマーハンドブック」などの文献に記載されたデータや、モノマーメーカーのデータ情報などに基づくものである。

[0025] 本発明で用いるアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレート(以下、単に「単量体(1)」と称することがある)は、本発明のアクリル系重合体エマルジョンの重合体成分の主要部を占めるソフトセグメントを形成する成分である。このようなアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートとしては、例えば、エチルアクリレート( $T_g$ : -22℃)、イソプロピルアクリレート( $T_g$ : -5℃)、ブチルアクリレート( $T_g$ : -54℃)、2-エチルヘキシルアクリレート( $T_g$ : -85℃)、2-エチルヘキシルメタアクリレート( $T_g$ : -15℃)、ラウリルアクリレート( $T_g$ : 10℃)、ラウリルメタアクリレート( $T_g$ : -65℃)などが挙げられる。これらは単独で、あるいは混合して使用される。

[0026] これらの中で、特に、耐アルコール性が要求される用途向けの場合は炭素数8以上のアルキル基をもつものが好ましく、特に、耐洗剤性、耐油性が要求される用途向けの場合は、炭素数8未満のものが好ましい。従って、耐アルコール性及び耐洗剤性、耐油性が要求される場合には、炭素数8以上のものと炭素数7以下のものを適宜組み合わせ使用するのが好ましい。尚、炭素数8以上のアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートのアルキル基の炭素数の上限は特に制限されないが、20以下であることが好ましい。20を越えると反応性が低下する傾向が生じる。上記したアクリレートのなかでも、2-エチルヘキシルアクリレートは、重合反応性が高く、コストの点でも有利で、また得られる成型体の特性の点でも優れている。

[0027] 単量体(1)の使用量は、アクリル系重合体100重量%に対して50～90重量%であることが必要で、好ましくは60～80重量%であり、より好ましくは70～75重量%である。50重量%未満では得られる成型体の柔軟性が不充分であり、90重量%を越えると、柔らかくなりすぎて粘着性が出て、成型体の強度が低下する。

[0028] 本発明で用いる、単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$ が80℃以上のビニル系単量体(以下、単に「単量体(2)」と称することがある)は、そのビニル系単量体のホ

モノマーのT<sub>g</sub>が80℃以上のものであって、カルボキシル基をもたないものである。このビニル系単量体は、本発明のアクリル系重合体のハードセグメントを形成するもので、具体例としてはアクリロニトリル(T<sub>g</sub>:100℃)、スチレン(T<sub>g</sub>:100℃)、メチルメタクリレート(T<sub>g</sub>:107℃)等が挙げられる。これらは単独で、あるいは混合して使用される。なかでも、アクリロニトリルまたはこれを主体として混合系が、得られる成型体の耐アルコール性、耐油性、コストなどの点で優れている。T<sub>g</sub>が80℃以上であることにより、アクリル系重合体が柔らかくなり過ぎないようにして、強度低下を防止するとともに、不必要なタック性すなわち粘着性が発現しないようにすることができる。より好ましくは、T<sub>g</sub>が85～120℃のものが用いられる。

[0029] 単量体(2)の使用量は、アクリル系重合体100重量%に対して9～49重量%であることが必要であり、好ましくは19～39重量%であり、より好ましくは23～28重量%である。9重量%未満では得られる成型体の強度、耐アルコール性、耐洗剤性、耐油性等が不十分となり、また49重量%を越えると成型体の感触が悪くなる。

[0030] 本発明で用いるカルボキシル基をもったビニル系単量体(以下、単に「単量体(3)」と称することがある)は、乳化重合によって本発明のアクリル系重合体を製造する場合に重合系の安定性に影響するとともに、重合時に架橋性単量体とともに架橋反応にも影響する。具体例としては、アクリル酸(T<sub>g</sub>:106℃)、メタクリル酸(T<sub>g</sub>:130℃)、イタコン酸、クロトン酸等が挙げられる。その使用量は、アクリル系重合体100重量%に対して0.2～10重量%であることが必要であり、好ましくは0.5～5重量%であり、より好ましくは1～3重量%である。0.2重量%未満ではアクリル系重合体の安定性が低下し、また得られる成型体の各種強度が不足し、10重量%を超えると成型体の耐アルコール性が低下する。

[0031] 本発明で用いる分子量280以上の架橋性単量体(以下、単に「単量体(4)」と称することがある)は、ビニル基、エポキシ基、グリシジル基等の反応性基を2個以上有する比較的高分子量の反応性化合物であって、得られるアクリル系重合体にゴム弾性や耐アルコール性などを付与するためのものである。この架橋性単量体の具体例としては、ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールジグリシジルエーテル(分子量約860)、炭素数12と13のアルコキシ基をもった3-アルコキシ-2-ハイドロキシプロピルア

クリレート(分子量約330)、プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート(分子量約562)などが挙げられる。これらは単独で、あるいは混合して使用される。

- [0032] このうち、ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールジグリシジルエーテルは、たとえば、四日市合成社製の合成樹脂改質剤PTMG-DEPとして入手することができ、炭素数12と13のアルコキシ基をもった3-アルコキシ-2-ハイドロキシプロピルアクリレートの混合物は、たとえば、四日市合成社製の合成樹脂改質剤TD-EXAとして入手することができる。プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレートは、たとえば、日本油脂社製の合成樹脂改質剤ブレンマー10APB-500Bとして入手することができる。
- [0033] この架橋性単量体、すなわち単量体(4)の使用量は、アクリル系重合体100重量%に対して0.1~5重量%であることが必要であり、好ましくは0.3~3重量%、より好ましくは0.5~2.5重量%である。0.1重量%未満では、得られる成型体の強度が不十分となり、また5重量%を超えると成型体の感触・風合いが悪くなる。
- [0034] 単量体(4)として、分子量が280未満の架橋単量体、たとえばグリシジルメタクリレート(GMA;分子量148)のような低分子量の架橋性単量体を用いた場合は、得られる成型体の感触や風合い、または強度が悪くなる。ただし、成型体を少し硬くするなどの物性面での改質向上を目的として、これを極微量、すなわちアクリル系重合体100重量%に対して0.5重量%以下で併用することは差し支えない。
- [0035] 本発明のアクリル系重合体は、前記単量体(1)、(2)、(3)及び(4)の合わせて100重量部に、さらにその他の単量体を30重量部程度まで使用することができる。30重量部を越えると、アクリル系重合体の物性に悪影響を及ぼすおそれがある。このため、30重量部までの範囲とすることがより好ましく、より好ましくは10重量部までの範囲である。このような他の単量体の具体例としては、酢酸ビニル、アクリルアミド、アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのビニル化合物が挙げられる。これらは単独で、あるいは混合して使用される。これらの単量体は、系の安定性に寄与するとともに架橋にも影響し成型品の強度などに関与する。なお、これらは親水性のため、30重量部を越えて用いると耐アルコール性が低下しやすい傾向となる。

- [0036] 本発明のアクリル系重合体エマルジョンに含有される重合体の重合方法は、特に限定されない。塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などを採用できる。なかでも、エマルジョン状の重合体を製造する場合には、乳化重合法が有利である。また重合方式は、バッチ式、シード・バッチ式、エマルジョンプロップ式、連続式などを採用できるが、得られるアクリル系重合体の性能のバランスの点と、該重合体の分子量を増大させて成膜性を向上させる点とからみて、ソフトセグメントとハードセグメントを構成する主単量体(1)、(2)はバッチ式で重合させることが好ましい。これに対し、機能性・架橋性を付与する単量体(3)、(4)は反応途中に添加するほうが好ましい場合もある。
- [0037] 塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法で得られたアクリル系重合体は、さらに水系の乳化状態にすることが必要である。アクリル系重合体を乳化状態にする際に用いる乳化剤あるいは乳化重合法で用いる乳化剤としては、アニオン系やアニオンノニオン系などの界面活性剤を使用できる。
- [0038] 重合開始剤としては、パーオキサイド系、アゾビスイソブチロニトリル系、APS(過硫酸アンモニウム)やKPS(過硫酸カリウム)などの過硫酸塩系、レドックス系などの開始剤を使用できる。開始剤の使用量は、単量体(1)～(4)と前記したその他の単量体との合わせて100重量部に対し、0.05～2重量部程度であることが好適である。重合開始剤は、重合初期に全量添加しても、重合反応中に分割して添加しても、また重合反応終期に一部を追加してもよい。分割添加したり、重合終期に一部を追加添加したりすることは、重合時間を短縮したり、単量体の重合転化率を向上させたりするうえで効果的である。単量体(1)～(4)についても、全量を一括添加しても、連続的に添加しても、また一部を重合中期や終期に追加添加しても良い。重合温度は、通常40～85℃程度が採用される。重合終期に重合温度を上昇させて、重合時間を短縮させたり、単量体の重合転化率を向上させたりすることもできる。
- [0039] 重合法として、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法を採用した場合は、得られるアクリル系重合体を単離するか、ケーキ状とするか、スラリー状とした後に、前記界面活性剤の水溶液に分散させ、乳化させる。重合法に乳化重合法を採用した場合は、乳化重合反応液をそのまま成型のための浸漬法等に使用できる。

[0040] このようにして得られたアクリル系重合体エマルジョンには、さらに、酸化チタンなどの顔料、シリカなどのフィラー、増粘剤、pH調整剤等の添加剤を添加することができる。手袋の成型時には、アクリル系重合体のための凝固剤としての硝酸カルシウムあるいは塩化カルシウムなどの水溶液あるいはアルコール溶液を、金属製、セラミック製あるいは木製の手型の表面に付けた後、本発明のアクリル系重合体エマルジョンに手型を浸漬し、引き上げて加熱乾燥し、その後に反転して手型から離型することで、手袋の成型品を得ることができる。加熱を行うと、まず水分が蒸発し、その後に架橋によるキュアリングが行われる。

### 実施例

[0041] 以下に、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明の範囲はかかる実施例のみに限定されないことは言うまでもない。

なお、得られる成型品の物性評価は、次の方法によった。

[0042] 常態引張り強度(破断強度):

浸漬成型によって得た成型膜からJIS 3号のダンベルを試験片として切り出し、LL OYD社の引張り試験機LR-5Kを用い、チャック間隔60mm、標線20mm、引張り速度500mm/分、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ で、JIS(日本工業規格)K6259、6251に準拠して評価した。評価値は、下記の式によって求めた。

$$\text{引張強度 (MPa)} = F_B / A$$

ただし、 $F_B$  は破断時の引張力(N)、 $A$ は試験片の断面積( $\text{mm}^2$ )である。

[0043] モジュラス:

100%伸び時の引張力を常態引張り強度と同条件で測定して、下記の式によって求めた。

$$\text{モジュラス (MPa)} = F_{100\%} / A$$

ただし、 $F_{100\%}$  は100%伸び時の引張力(N)である。

[0044] 伸び:

常態引張り強度を求める際に試験片が破断したときの伸びによって評価した。このとき、試験片に一对の標線を記し、試験前の標線間距離を $L_0$  (mm)とし、試験により標線間距離が伸びて試験片が破断したときの標線間距離を $L_1$  (mm)として、下記の

式によって求めた。

$$\text{伸び}(\%) = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100$$

[0045] 耐洗剤性(破断強度):

上記と同様にしてJIS 3号のダンベルで切り出し、55±2℃の2%ラウリルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液に22±0.5時間浸漬させた後に取り出し、サンプルを軽く拭ってから上記と同様の引張試験を行い、評価した。

[0046] 耐油性(破断強度):

上記と同様にしてJIS 3号のダンベルで切り出し、23±2℃の白灯油に60±6分間浸漬させた後に取り出し、サンプルを軽く拭ってから上記と同様の引張試験を行い、評価した。

[0047] 耐アルコール性(破断強度):

上記と同様にしてJIS 3号のダンベルを切り出し、23±2℃の70%エタノールに5分間浸漬させた後に取り出し、サンプルを軽く拭ってから上記と同様の引張り試験を行い、評価した。

[0048] 戻り残留率:

浸漬成型によって得た成型膜から幅1cm、長さ10cmのサンプルを切り出し、間隔80mmの標線をつけた。そして、温度23±2℃で、サンプルを約2秒で標線間の間隔80mmが160mmになるように引張り、その後引張りを開放して緩和させた。緩和10秒後に標線間隔(mm)を測定し、次の式によって戻り残留率を求めた。

$$\text{戻り残留率} = \{ (\text{測定標線間隔} - 80) / 80 \} \times 100(\%)$$

[0049] 重合体のTg:

アクリル系共重合体のTgは、架橋性単量体を除いた単量体の単独重合時のTgからゴードン-テイラーの式を使用し算出した。

$$1/K_x = A/K_1 + B/K_2 + C/K_3 + \dots$$

A、B、C: 単量体の使用量

K1、K2、K3: A、B、C単独重合時のTg

Kx: 共重合体のTg

[0050] 膜厚: ミツトヨ社製の膜厚測定器PK-1012 SUを用いて測定した。

## [0051] 実施例1

コンデンサーと攪拌器とを備えた3L反応機に、界面活性剤エマル2F(ラウリル硫酸ナトリウム、花王社製)7.5gと、蒸留水1335mlとを仕込み、攪拌した。さらに下記の単量体混合物を仕込み、また重合開始剤としてのAPS0.2g、反応触媒としての $\text{NaHSO}_3$ 0.2gを仕込んで、50℃で重合を開始した。なお、単量体(4)としては、炭素数12と13のアルコキシ基をもった3-アルコキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートの混合物(四日市合成社製の合成樹脂改質剤TD-EXA)を用いた。

[0052] 重合開始後4時間で温度を65℃に昇温し、さらに重合開始後7時間で85℃に昇温し、その1時間後に温度を下げ、重合停止剤およびアクリル酸に対する中和剤として作用するアンモニア水を添加して重合を終了させた。

|        |                  |      |
|--------|------------------|------|
| [0053] | 2-EHA[単量体(1)]    | 710g |
|        | アクリロニトリル[単量体(2)] | 260g |
|        | アクリル酸[単量体(3)]    | 20g  |
|        | TD-EXA[単量体(4)]   | 10g  |

## [0054] 実施例2

単量体(4)として、TD-EXA10gに代えて、プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート(日本油脂社製の合成樹脂改質剤ブレンマー10APB-500B)10gを用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

## [0055] 実施例3

単量体(4)として、TD-EXA10gに代えて、ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールジグリシジルエーテル(四日市合成社製の合成樹脂改質剤PTMG-DEP)10gを用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

## [0056] 実施例4

単量体(4)としてTD-EXA17.5gを用い、2-EHA[単量体(1)]の配合量を702.5gに変更した。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

## [0057] 実施例5

単量体(4)として、TD-EXA10gに代えて、PTMG-DEPg10gと、TD-EXA5gと、10APB-500B5gとを用いた。また、2-EHA[単量体(1)]の配合量を700g



に変更した。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

[0058] 実施例6

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|        |                  |      |
|--------|------------------|------|
| [0059] | 2-EHA〔単量体(1)〕    | 720g |
|        | アクリロニトリル〔単量体(2)〕 | 250g |
|        | アクリル酸〔単量体(3)〕    | 20g  |
|        | PTMG-DEP〔単量体(4)〕 | 10g  |

[0060] 実施例7

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|        |                    |      |
|--------|--------------------|------|
| [0061] | 2-EHA〔単量体(1)〕      | 710g |
|        | アクリロニトリル〔単量体(2)〕   | 250g |
|        | アクリル酸〔単量体(3)〕      | 20g  |
|        | PTMG-DEP〔単量体(4)〕   | 10g  |
|        | TD-EXA〔単量体(4)〕     | 5g   |
|        | 10APB-500B〔単量体(4)〕 | 5g   |

[0062] 実施例8

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|        |                  |        |
|--------|------------------|--------|
| [0063] | 2-EHA〔単量体(1)〕    | 717.5g |
|        | アクリロニトリル〔単量体(2)〕 | 250g   |
|        | アクリル酸〔単量体(3)〕    | 20g    |
|        | PTMG-DEP〔単量体(4)〕 | 7.5g   |
|        | TD-EXA〔単量体(4)〕   | 5g     |

[0064] 以上の実施例1～8の単量体の重合転化率はいずれも95%以上であった。

得られたアクリル系共重合体エマルジョンの固形分100重量部に対し、pH調整剤としての水酸化カリウム0.12重量部と、同様にpH調整剤としてのアンモニア0.65

重量部と、消泡剤(東レシリコーン社製SM-5512)0.005重量部とを添加して、エマルジョンを調整した。

- [0065] 次に、セラミック製の手型に、メタノール100重量部、硝酸カルシウム25重量部、炭酸カルシウム10重量部、濡れ剤(花王社製エマルゲン1135s-70)0.05重量部からなる、調整エマルジョンのための凝固剤を付けた後、その手型を調整エマルジョンに浸漬した。その後、浸漬した手型を引き上げ、75℃で3分間乾燥させて成型し、水又は温水で1分間のリーチングを行うとともに、その後に75℃で乾燥し、140℃で加熱架橋し、次いで成型体を反転して手型から離型させ、手袋を得た。得られた手袋の平坦部からサンプルを切り出し、物性評価を行った。その結果を表1に示す。

[0066] 比較例1

可塑剤入りアクリル樹脂で成型された市販のアクリル手袋(千代田化成社製)から同様のサンプルを切り出し、特性評価を行った。その結果を表1に示す。

[0067] 比較例2

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|        |                     |      |
|--------|---------------------|------|
| [0068] | n-ブチルアクリレート[単量体(1)] | 830g |
|        | アクリロニトリル[単量体(2)]    | 150g |
|        | アクリル酸[単量体(3)]       | 20g  |

[0069] 比較例3

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。すなわち、架橋剤にグリシジルメタクリレート(GMA、分子量148)を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|        |                  |      |
|--------|------------------|------|
| [0070] | 2-EHA[単量体(1)]    | 710g |
|        | アクリロニトリル[単量体(2)] | 260g |
|        | アクリル酸[単量体(3)]    | 20g  |
|        | GMA              | 10g  |

[0071] 比較例4

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕

込み量を用いた。すなわち、単量体(4)は用いなかった。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|        |                  |      |
|--------|------------------|------|
| [0072] | 2-EHA〔単量体(1)〕    | 720g |
|        | アクリロニトリル〔単量体(2)〕 | 260g |
|        | アクリル酸〔単量体(3)〕    | 20g  |

[0073] 比較例5

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。すなわち、架橋剤にジェチレングリコールジメタクリレート(日本油脂社製PDE-100、分子量約260)を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|        |                  |      |
|--------|------------------|------|
| [0074] | 2-EHA〔単量体(1)〕    | 710g |
|        | アクリロニトリル〔単量体(2)〕 | 260g |
|        | アクリル酸〔単量体(3)〕    | 20g  |
|        | PDE-100          | 10g  |

[0075] 比較例2～5に関しては、上記実施例1～8と同様にして手袋を作製し物性評価を行った。その結果を表1に示す。

[0076] [表1]

| 実施例<br>比較例 | 単量体組成          |             |    |    | 架橋性単量体組成      |                       |             |     | T <sub>g</sub> (°C) | 膜厚<br>(mm) | 性能       |                  |               |                          |                       |                      | 総合<br>評価 |              |                |
|------------|----------------|-------------|----|----|---------------|-----------------------|-------------|-----|---------------------|------------|----------|------------------|---------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|----------|--------------|----------------|
|            | (1)<br>BA      | (2) (3) (4) |    |    | (4)<br>TD-EXA | (4)<br>10APB-<br>500B | PDE-<br>100 | GMA |                     |            | 常態引張強度   |                  |               | 耐アルコール性<br>引張強度<br>(MPa) | 耐洗剤性<br>引張強度<br>(MPa) | 耐油性<br>引張強度<br>(MPa) |          | 戻り残<br>留率(%) |                |
|            |                | (1)<br>2EHA | AN | AA |               |                       |             |     |                     |            | PTMG-DEP | (4)<br>伸び<br>(%) |               |                          |                       |                      |          |              |                |
|            |                |             |    |    |               |                       |             |     |                     |            |          |                  | 引張強度<br>(MPa) |                          |                       |                      |          |              | モジュラス<br>(MPa) |
| 目標値        |                |             |    |    |               |                       |             |     |                     | 14≦        | ≦2.5     | 500≦             | 8.5≦          | 6.5≦                     | 6.5≦                  | ≦10                  |          |              |                |
| 実施例1       |                | 71          | 26 | 2  |               | 1                     |             |     |                     | -52        | 0.09     | 14.6             | 1.1           | 585                      | 7.4                   | 4.7                  | 3.3      | 9            | ○              |
| 実施例2       |                | 71          | 26 | 2  |               |                       | 1           |     |                     | -52        | 0.14     | 14.8             | 2.5           | 509                      | 8.5                   | 5.7                  | 4.0      | 14           | △              |
| 実施例3       |                | 71          | 26 | 2  | 1             |                       |             |     |                     | -52        | 0.14     | 16.5             | 1.6           | 543                      | 8.0                   | 7.9                  | 5.8      | 9.0          | ◎              |
| 実施例4       |                | 70.25       | 26 | 2  |               | 1.75                  |             |     |                     | -50        | 0.14     | 18.1             | 1.6           | 547                      | 7.4                   | 6.6                  | 6.4      | 13           | ○              |
| 実施例5       |                | 70          | 26 | 2  | 1             | 0.5                   | 0.5         |     |                     | -49        | 0.12     | 20.6             | 2.2           | 525                      | 10.0                  | 8.5                  | 8.0      | 13           | ◎              |
| 実施例6       |                | 72          | 25 | 2  | 1             |                       |             |     |                     | -53        | 0.13     | 17.5             | 1.4           | 541                      | 7.6                   | 5.8                  | 6.7      | 8            | ◎              |
| 実施例7       |                | 71          | 25 | 2  | 1             | 0.5                   | 0.5         |     |                     | -50        | 0.12     | 18.9             | 1.9           | 512                      | 7.2                   | 6.8                  | 6.3      | 9            | ◎              |
| 実施例8       |                | 71.75       | 25 | 2  | 0.75          | 0.5                   |             |     |                     | -52        | 0.13     | 19.1             | 1.4           | 589                      | 7.6                   | 7.3                  | 6.5      | 8            | ◎              |
| 比較例1       | 市販品アクリル(可塑剤入り) |             |    |    |               |                       |             |     |                     |            | 0.3      | 7.6              | 1.2           | 357                      | 2.0                   | 4.6                  | 7.6      | 10           | ×              |
| 比較例2       | 83             |             | 15 | 2  |               |                       |             |     |                     | -38        | 0.11     | 12.8             | 0.5           | 599                      | 2.3                   | 1.7                  | 8.9      | 4            | ×              |
| 比較例3       |                | 71          | 26 | 2  |               |                       |             |     | 1                   | -52        | 0.13     | 21.9             | 4.2           | 391                      | 2.5                   | 8.3                  | 5.8      | 33           | ×              |
| 比較例4       |                | 72          | 26 | 2  |               |                       |             |     |                     | -54        | 0.12     | 17.2             | 2.9           | 533                      | 7.3                   | 6.4                  | 5.4      | 20           | ×              |
| 比較例5       |                | 71          | 26 | 2  |               |                       |             | 1   |                     | -52        | 0.14     | 6.7              | 2             | 740                      | 3.3                   | 1.4                  | 1.5      | 3            | ×              |

BA: ブチルアクリレート  
 2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート  
 AN: アクリロニトリル  
 AA: アクリル酸  
 PTMG-DEP: ポリ(トリメチレンエーテル)グリコールジグリジジエーテル  
 TD-EXA: 3-アルコキシ-2-ハイドロキシプロピルアクリレート  
 10APB-500B: プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート  
 PDE-100: ジエチレングリコールジメタクリレート  
 GMA: グリシジルメタクリレート

[0077] 上記の物性において、引張強度は14MPa以上の場合を良好であるとし、モジュラスは2.5MPa以下の場合に良好であるとし、伸びは500%以上の場合を良好であるとし、耐アルコール性、耐洗剤性、耐油性はそれぞれ6.5MPa以上の場合を良好であるとし、戻り残留率は10%以下の場合を良好であるとした。

[0078] これらの値は、NBR手袋のJAS(日本農林規格)及びNBR、NR、PVC等の極薄手手袋の評価値を参考にして設定した。

[0079] 総合評価は、次の基準によった。

◎: 上記の「良好」の基準を満たさない項目数が1個以下で、且つ該基準からの乖離が小さく、全体として、良好な機械的性能、耐アルコール性、耐洗剤性、耐油性、戻り残留率をバランス良く備え、総合的に非常に良好と判断される。

○: 上記の「良好」の基準を満たさない項目数が2個以下で、且つ該基準からの乖離が比較的小さく、総合的には良好と判断される。

△: 上記の「良好」の基準を満たさない項目数が3個以上あるが、該基準からの乖離が比較的小さく、総合的にやや不良と判断される。

×: 上記の「良好」の基準を満たさない項目数が3個以上で、しかも該基準からの乖離が大きく、総合的に不良と判断される。

[0080] 実施例1及び実施例4は、単量体(4)として、TD-EXA{3-アルコキシ(C12&C13)-2-ハイドロキシプロピルアクリレート}単独で、それぞれ添加量を変えたものである。添加量を増やすと(実施例4)、引張強度は増すが戻り性(戻り残留率)が若干悪くなり、添加量を減らすと(実施例1)、戻り性は良いが引張強度が若干低くなった。いずれにせよ、TD-EXAを用いると、比較例4の用いない場合と比べて添加効果が認められ、引張強度・モジュラス・戻り性に効果が見られ、引張強度が高くなってもモジュラスが低く柔軟性を有し、戻り性も改善されており、よりゴムライク性になっていることが確認できた。

[0081] 実施例2は、単量体(4)として10APB-500B(プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート)を単独で用いたときの効果を示しており、比較例4の用いない場合と比べて戻り性に改善が見られた。その他の物性はほどほどであるので、後述するように(実施例5、実施例7)他の架橋モノマーと組み合わせて用いることが好

適であった。

- [0082] 実施例3は、単量体(4)としてPTMG-DEPポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールジグリシジルエーテルを単独で添加したときの効果を示している。全体的にバランスが良く、相応の効果が認められ、戻り性も優良で柔軟性に優れたものであり、単独で優れた効果が認められた。
- [0083] 実施例5は、単量体(4)として、TD-EXAと10APB-500BとPTMG-DEPとの3者を組み合わせたもので、よりいっそうの向上が認められた。
- [0084] 実施例6は、実施例3と比較してAN(アクリロニトリル)を1重量%減らしたものであるが、実施例3とほとんど同様の効果が得られた。なお、戻り性は、さらに若干改善された。
- [0085] 実施例7、実施例8も同様で、単量体(4)の2種、3種を組み合わせたものであったが、全体的にバランスの取れた柔軟性のあるゴムライクなポリマーが得られているのが認められた。特に、実施例8のものが、全体のバランス上から、目標値に対して最も優れたものであった。
- [0086] 比較例1は、市販されているアクリル手袋であって、アクリル樹脂に可塑剤を入れたものであり、その手袋を購入して評価に供したものであるが、強度・伸び・耐アルコール性のいずれも悪いものであった。
- [0087] 比較例2は、単量体(1)に代えて炭素数7以下のアクリレート(ブチルアクリレート:B A)を使用したエマルジョンについてのもので、柔軟性は有するが、架橋性単量体を用いていないため、強度・耐アルコール性・耐洗剤性に欠けるものであった。
- [0088] 比較例3は、架橋性単量体に短鎖のグリシジル基であるGMA(グリシジルメタクリレート、分子量148)を使用したため、モジュラスが高く、伸びが小さく、耐アルコール性も悪く、戻り性が極端に悪く、これらより樹脂ライク化していると判断することができた。すなわち、分子量が280未満の架橋性単量体では、強度はでても、感触・物性が悪いものであった。
- [0089] 比較例4は、架橋性単量体を用いなかったため、戻り性が悪く、ゴムライク化していないものであった。
- [0090] 比較例5は、架橋性単量体としてPDE-100(ジエチレングリコールジメタクリレート

)を使用したため、比較例3と同様に架橋性単量体の分子量が280未満であり、したがって、伸び、戻り性には効果あるものの、強度・耐アルコール性・耐洗剤性・耐油性が極端に劣ったものであった。

[0091] 実施例9

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|                  |         |
|------------------|---------|
| BA[単量体(1)]       | 667. 5g |
| アクリロニトリル[単量体(2)] | 300g    |
| アクリル酸[単量体(3)]    | 20g     |
| PTMG-DEP[単量体(4)] | 7. 5g   |
| TD-EXA[単量体(4)]   | 5g      |

[0092] 実施例10

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|                  |         |
|------------------|---------|
| BA[単量体(1)]       | 677. 5g |
| アクリロニトリル[単量体(2)] | 290g    |
| アクリル酸[単量体(3)]    | 20g     |
| PTMG-DEP[単量体(4)] | 7. 5g   |
| TD-EXA[単量体(4)]   | 5g      |

[0093] 実施例11

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|                  |         |
|------------------|---------|
| BA[単量体(1)]       | 150g    |
| 2-EHA[単量体(1)]    | 527. 5g |
| アクリロニトリル[単量体(2)] | 280g    |
| アクリル酸[単量体(3)]    | 20g     |
| PTMG-DEP[単量体(4)] | 15g     |
| TD-EXA[単量体(4)]   | 7. 5g   |

## [0094] 実施例12

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|                  |         |
|------------------|---------|
| BA[単量体(1)]       | 717. 5g |
| アクリロニトリル[単量体(2)] | 250g    |
| アクリル酸[単量体(3)]    | 20g     |
| PTMG-DEP[単量体(4)] | 7. 5g   |
| TD-EXA[単量体(4)]   | 5g      |

## [0095] 実施例13

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|                  |         |
|------------------|---------|
| BA[単量体(1)]       | 300g    |
| 2-EHA[単量体(1)]    | 417. 5g |
| アクリロニトリル[単量体(2)] | 250g    |
| アクリル酸[単量体(3)]    | 20g     |
| PTMG-DEP[単量体(4)] | 7. 5g   |
| TD-EXA[単量体(4)]   | 5g      |

## [0096] 実施例14

実施例1の単量体(1)～(4)及びその仕込み量に代えて、次の単量体及びその仕込み量を用いた。そして、それ以外は実施例1と同様にして、重合を行った。

|                  |         |
|------------------|---------|
| 2-EHA[単量体(1)]    | 707. 5g |
| アクリロニトリル[単量体(2)] | 250g    |
| アクリル酸[単量体(3)]    | 20g     |
| PTMG-DEP[単量体(4)] | 15g     |
| TD-EXA[単量体(4)]   | 7. 5g   |

[0097] 実施例9～14に関し、上記実施例1～8と同様にして手袋を作製し、物性評価を行った。その結果を表2に示す。

[0098] [表2]



| 実施例   | 単量体組成     |             |           |           | 架橋性単量体組成        |               | T <sub>g</sub> (°C) | 膜厚<br>(mm) | 性能            |                |           |               |                       |                      | 総合<br>評価 |              |
|-------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------------|---------------|---------------------|------------|---------------|----------------|-----------|---------------|-----------------------|----------------------|----------|--------------|
|       | (1)<br>BA | (1)<br>2EHA | (2)<br>AN | (3)<br>AA | (4)<br>PTMG-DEP | (4)<br>TD-EXA |                     |            | 常態引張強度        |                | 耐アルコール性   |               | 耐洗剤性<br>引張強度<br>(MPa) | 耐油性<br>引張強度<br>(MPa) |          | 戻り残<br>留率(%) |
|       |           |             |           |           |                 |               |                     |            | 引張強度<br>(MPa) | モジュラス<br>(MPa) | 伸び<br>(%) | 引張強度<br>(MPa) |                       |                      |          |              |
|       |           |             |           |           |                 |               |                     |            |               |                |           |               |                       |                      |          |              |
| 目標値   |           |             |           |           |                 |               |                     |            | 14≦           | ≦2.5           | 500≦      | 6.5≦          | 6.5≦                  | 8.5≦                 | ≦10      |              |
| 実施例9  | 68.75     | 0           | 30        | 2         | 0.75            | 0.5           |                     | 38.7       | 38.7          | 5.6            | 413       | 8.2           | 15.9                  | 26.4                 | 18       | △            |
| 実施例10 | 67.75     | 0           | 29        | 2         | 0.75            | 0.5           | -18                 | 0.14       | 24.4          | 2.1            | 436       | 2.4           | 7.9                   | 8.0                  | 5        | ○            |
| 実施例11 | 15        | 52.75       | 28        | 2         | 1.5             | 0.75          | -40                 | 0.16       | 17.2          | 2.0            | 503       | 8             | 8.5                   | 6.9                  | 9        | ◎            |
| 実施例12 | 71.75     | 0           | 25        | 2         | 0.75            | 0.5           | -23                 | 0.13       | 26.6          | 1.4            | 465       | 2.1           | 8.3                   | 7.1                  | 2        | ○            |
| 実施例13 | 30        | 41.75       | 25        | 2         | 0.75            | 0.5           | -41                 | 0.145      | 24.7          | 1.4            | 548       | 2.9           | 7.4                   | 9.2                  | 4        | ◎            |
| 実施例14 | 0         | 70.75       | 25        | 2         | 1.5             | 0.75          | -50                 | 0.15       | 22.2          | 2.4            | 577       | 7.6           | 7.8                   | 6.5                  | 7        | ◎            |

BA: ブチルアクリレート  
 2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート  
 AN: アクリロニトリル  
 AA: アクリル酸  
 PTMG-DEP: ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールジグリシジルエーテル  
 TD-EXA: 3-アールコキシ-2-ハイドロキシプロピルアクリレート

[0099] 表2から明らかなように、炭素数7以下のアルキル基をもったアルキルアクリレートを単独使用するか、又は、炭素数7以下のアルキル基をもったアルキルアクリレートと炭素数8以上のアルキル基をもったアルキルアクリレートと適宜併用することにより、特に、耐洗剤性、耐油性が改善されるとともに、戻り性が顕著に改善されることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

[0100] 叙上のとおり、本発明のアクリル系重合体エマルジョンは、アルキルアクリレート系単量体に比較的分子量の大きい架橋性単量体を導入することで、耐洗剤性、耐油性が改善され、更に、長鎖のアルキルアクリレート系単量体に上記架橋性単量体を導入することにより耐アルコール性が顕著に改善される。また、柔軟性があり可撓性がある上記架橋性単量体を用いることで、実用特性のバランスが向上するとともに、ペーパーライクな樹脂感触でなくゴムライクな柔軟性と引張り後の戻り特性とを有するようになり、実使用可能なアクリル系手袋及びそれを成型するためのアクリル系エマルジョン原料及びそれを用いて成型してなる手袋を提供することができる。

## 請求の範囲

- [1] アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート50～90重量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$ が80℃以上のビニル系単量体9～49重量%と、カルボキシル基をもったビニル系単量体0.2～10重量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.1～5重量%とからなる単量体混合物の合計100重量%を重合してなる重合体を含有するアクリル系重合体エマルジョン。
- [2] アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート60～80重量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$ が80℃以上のビニル系単量体19～39重量%と、カルボキシル基をもったビニル系単量体0.5～5重量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.3～3重量%とからなる単量体混合物の合計100重量%を重合してなる重合体を含有するアクリル系重合体エマルジョン。
- [3] アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート70～75重量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$ が80℃以上のビニル系単量体23～28重量%と、カルボキシル基をもったビニル系単量体1～3重量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.5～2.5重量%とからなる単量体混合物の合計100重量%を重合してなる重合体を含有するアクリル系重合体エマルジョン。
- [4] アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートが、炭素数8以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートである請求項1～3のいずれか1項に記載のアクリル系重合体エマルジョン。
- [5] 炭素数8以上のアルキル基をもったアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートが、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種である請求項4記載のアクリル系重合体エマルジョン。
- [6] 単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$ が80℃以上のビニル系単量体が、アクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種である請求項1から5までのいずれか1項に記載のアクリル系重合体エマルジョン。
- [7] カルボキシル基をもったビニル系単量体がアクリル酸である請求項1から6までのいずれか1項に記載のアクリル系重合体エマルジョン。

- [8] 分子量280以上の架橋性単量体がポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールジグリシジルエーテルである請求項1から7までのいずれか1項に記載のアクリル系重合体エマルジョン。
- [9] 分子量280以上の架橋性単量体がポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールジグリシジルエーテルと、プロピレングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート、炭素数10以上のアルコキシ基をもった3-アルコキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートから選ばれる少なくとも1種とからなる請求項1から8までのいずれか1項に記載のアクリル系重合体エマルジョン。
- [10] 請求項1から9までのいずれか1項に記載のアクリル系重合体エマルジョンを用いて手型の浸漬法によって成型して得られた手袋。

## 要 約 書

本発明はアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート50～90重量%と、単独重合体としたときのガラス転移温度 $T_g$ が80℃以上のビニル系単量体9～49重量%と、カルボキシル基をもったビニル系単量体0.2～10重量%と、分子量280以上の架橋性単量体0.1～5重量%とからなる単量体混合物の合計100重量%を重合してなる重合体を含有するアクリル系重合体エマルジョンを提供する。本発明のアクリル系重合体エマルジョンは、引張強度、伸び、耐アルコール性、耐洗剤性、耐油性、引張り後の戻り特性、装着感等の実用特性に優れた家庭用、作業用、検査用、医療用等の手袋を提供することができる。